

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6506385号  
(P6506385)

(45) 発行日 平成31年4月24日(2019.4.24)

(24) 登録日 平成31年4月5日(2019.4.5)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>CO8F 290/06</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 290/06		
<b>CO8J 5/24</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8J 5/24	CEZ	
<b>B32B 15/08</b>	<b>(2006.01)</b>	B32B 15/08	IO5Z	
<b>HO1B 3/42</b>	<b>(2006.01)</b>	HO1B 3/42	G	
<b>HO1B 5/14</b>	<b>(2006.01)</b>	HO1B 5/14	Z	

請求項の数 10 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2017-500603 (P2017-500603)  
 (86) (22) 出願日 平成28年2月5日(2016.2.5)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2016/053443  
 (87) 国際公開番号 W02016/132929  
 (87) 国際公開日 平成28年8月25日(2016.8.25)  
 審査請求日 平成29年6月1日(2017.6.1)  
 (31) 優先権主張番号 特願2015-30200 (P2015-30200)  
 (32) 優先日 平成27年2月19日(2015.2.19)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000006633  
 京セラ株式会社  
 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地  
 (74) 代理人 100104318  
 弁理士 深井 敏和  
 (72) 発明者 内田 一路  
 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地  
 京セラ株式会社内  
 (72) 発明者 主税 智恵  
 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地  
 京セラ株式会社内

審査官 大久保 智之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、プリプレグ、金属張積層板および配線基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

主鎖の末端に存在するヒドロキシル基がエチレン性不飽和化合物で変性されたポリフェニレンエーテル(A)と、

トリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートから選択される少なくとも1種(B)と、

ジ-t-ブチルパーオキシド(C)と

を含有し、

前記成分(A)と前記成分(B)と前記成分(C)との合計量((A)+(B)+(C))を100質量%としたときに、前記成分(C)が0.1~7質量%の割合で含まれることを特徴とする樹脂組成物。

10

【請求項2】

前記成分(A)と前記成分(B)と前記成分(C)との合計量((A)+(B)+(C))を100質量%としたときに、

前記成分(A)が29.9~90質量%の割合で含まれ、前記成分(B)が9.9~70質量%の割合で含まれることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】

ポリブタジエンとポリスチレンとの混合物またはブタジエン-スチレン共重合体(D)を、さらに含み、前記成分(A)と前記成分(B)と前記成分(C)と前記成分(D)との合計量を100質量%としたときに、前記成分(D)を0.5~20質量%の割合で含

20

まれることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

コアシェル構造を有するシリコン系重合体 (E) を、さらに含み、前記成分 (A) と前記成分 (B) と前記成分 (C) と前記成分 (E) との合計量を 100 質量%としたときに、前記成分 (E) を 0.1 ~ 5 質量%の割合で含まれることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

シリカをさらに含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の樹脂組成物と基材とを含むことを特徴とするプリプレグ。

10

【請求項 7】

トルエン含有量が 0.5 質量%以下であることを特徴とする請求項 6 に記載のプリプレグ。

【請求項 8】

請求項 6 または 7 に記載のプリプレグの表面に金属箔を備えることを特徴とする金属張積層板。

【請求項 9】

前記プリプレグ中の樹脂組成物は、前記成分 (A) と前記成分 (B) との架橋物を含有することを特徴とする請求項 8 に記載の金属張積層板。

20

【請求項 10】

複数の絶縁層と該絶縁層間に配置された導体層とを具備し、前記絶縁層が請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の樹脂組成物と基材とで構成されていることを特徴とする配線基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、プリプレグ、金属張積層板および配線基板に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、LSI の高速化や高集積化、メモリーの大容量化などが進み、それに伴って各種電子部品の小型化、軽量化、薄型化などが急速に進んでいる。そのため、材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性などが要求されている。その中で、ポリフェニレンエーテルが注目を浴び、銅張積層板への応用が試みられている (特許文献 1)。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2005 - 8829 号公報

【発明の概要】

【0004】

本開示の樹脂組成物は、主鎖の末端に存在するヒドロキシル基がエチレン性不飽和化合物で変性されたポリフェニレンエーテル (A) と、トリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートから選択される少なくとも 1 種 (B) と、ジ - t - ブチルパーオキサイド (C) とを含有する。成分 (C) は、成分 (A) と成分 (B) と成分 (C) との合計量 (A) + (B) + (C) を 100 質量%としたときに、0.1 ~ 7 質量%の割合で含まれる。

40

本開示のプリプレグは、上記樹脂組成物と基材とを含む。

本開示の金属張積層板は、上記プリプレグの表面に導電性金属箔を備える。

本開示の配線基板は、複数の絶縁層と該絶縁層間に配置された導体層とを具備し、絶縁層が上記樹脂組成物と基材とで構成されている。

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0005】

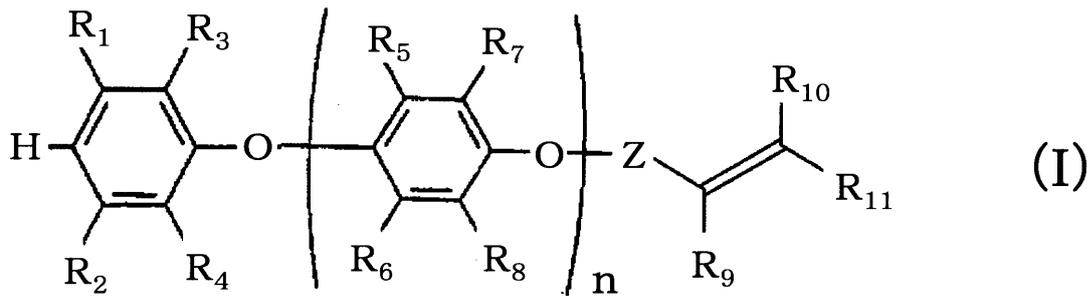
本開示の樹脂組成物は、主鎖の末端に存在するヒドロキシル基がエチレン性不飽和化合物で変性されたポリフェニレンエーテル（成分（A））と、トリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートの少なくとも1種（成分（B））と、ベンゼン環を含まない有機過氧化物（成分（C））とを含有し、成分（A）と成分（B）と成分（C）との合計量を100質量%としたときに、成分（C）を0.1～7質量%の割合で含有する。

## 【0006】

本開示の樹脂組成物に用いられる成分（A）は特に限定されず、例えば下記の式（I）で示される化合物などが挙げられる。式（I）で示される化合物は、例えば特許第4913970号に記載されている。

## 【0007】

## 【化1】



## 【0008】

式（I）中、 $R_1 \sim R_{11}$ はそれぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～8個の直鎖または分岐アルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が2～8個の直鎖または分岐アルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数が6～10個のアリール基である。置換基としては、例えば、カルボキシル基、アルデヒド基、ヒドロキシル基、アミノ基などが挙げられる。Zは、カルボニル基（ $>C=O$ ）、チオカルボニル基（ $>C=S$ ）、メチレン基（ $-CH_2-$ ）、エチレン基（ジメチレン基）（ $-CH_2-CH_2-$ ）、トリメチレン基（ $-CH_2-CH_2-CH_2-$ ）またはテトラメチレン基（ $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ ）を示す。nは1～200の整数である。

## 【0009】

本開示の樹脂組成物に用いられる成分（A）としては、上記式（I）において $R_1 \sim R_{11}$ がそれぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または置換基を有していてもよいフェニル基の化合物が挙げられる。

## 【0010】

成分（A）の含有量は特に限定されず、成分（A）と後述の成分（B）と後述の成分（C）との合計量を100質量%としたときに、成分（A）は、29.9～90質量%の割合で含まれていてもよい。成分（A）がこのような割合で含まれることによって、誘電率および誘電正接をより低下させることができる。成分（A）は、40～75質量%の割合で含まれていてもよい。

## 【0011】

本開示の樹脂組成物に用いられる成分（B）は架橋剤として作用し、トリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートのうちの一方を用いてもよく、両方を用いてもよい。トリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートの少なくとも1種を用いることによって、優れた誘電特性および耐熱性が発揮される。

## 【0012】

10

20

30

40

50

成分(B)の含有量は特に限定されず、成分(A)と成分(B)と後述の成分(C)との合計量を100質量%としたときに、成分(B)は、9.9~70質量%の割合で含まれていてもよい。成分(B)がこのような割合で含まれることによって、より高い耐熱性が発揮される。成分(B)は、20~50質量%の割合で含まれていてもよい。

**【0013】**

本開示の樹脂組成物に用いられる成分(C)はラジカル開始剤として作用する。すなわち、成分(C)は、成分(A)と成分(B)とをラジカル反応させて、成分(A)と成分(B)との架橋物を得るために用いられる。成分(C)は、ベンゼン環を含まない有機過酸化物であるが、ベンゼン環を含まない有機過酸化物を用いることによって、誘電正接を効率よく低下させることができる。成分(C)としては、例えばジ-t-ブチルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキサイド)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキサイド)ヘキシン-3などが挙げられ、特に限定されない。なお、これらの化合物は、例えば「パーブチルD」、「パーヘキサ25B」、「パーヘキシン25B」(いずれも日油(株)製)などとして市販されている。

10

**【0014】**

本開示の樹脂組成物において、成分(C)は、成分(A)と成分(B)と成分(C)との合計量を100質量%としたときに、0.1~7質量%の割合で含まれる。成分(C)の含有量が0.1質量%未満の場合、耐熱性が発揮されなくなる。一方、成分(C)の含有量が7質量%を超える場合、耐熱性が悪くなる。

**【0015】**

20

成分(C)の含有量は、1~6質量%の割合で含まれていてもよい。成分(C)がこのような割合で含まれることによって、成分(A)と成分(B)との架橋反応が効率よく進行し、誘電正接をより低下させることができる。成分(C)は、2~4質量%の割合で含まれていてもよい。

**【0016】**

以上のように、本開示の樹脂組成物は、成分(A)と成分(B)と成分(C)とを含有し、成分(A)と成分(B)と成分(C)との合計量を100質量%としたときに、成分(C)を0.1~7質量%の割合で含有する。したがって、本開示の樹脂組成物によれば、誘電率および誘電正接を低下させることができる。

**【0017】**

30

本開示の樹脂組成物には、本発明の一実施形態の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて、ポリブタジエンとポリスチレンとの混合物またはブタジエン-スチレン共重合体(成分(D))、コアシェル構造を有するシリコン系重合体(成分(E))、シリカ、難燃剤、応力緩和剤などの添加剤が含まれていてもよい。このような添加剤を用いる場合、添加剤の含有量は添加剤の種類に応じて適宜設定される。樹脂組成物中における成分(A)と成分(B)と成分(C)との合計量が、少なくとも25質量%となるように添加剤を添加してもよい。樹脂組成物中における成分(A)と成分(B)と成分(C)との合計量が、35~85質量%となるように、添加剤を添加してもよい。

**【0018】**

成分(D)は、成分(A)および成分(B)と反応して重合体(架橋物)を形成する。すなわち、これらの混合物や共重合体に存在する二重結合と、成分(A)および成分(B)の分子中に存在する二重結合とが反応する。

40

**【0019】**

成分(D)として、ポリブタジエンおよびポリスチレンの混合物を用いる場合、ポリブタジエンとポリスチレンとの質量比は特に限定されない。混合物には、ポリブタジエンとポリスチレンとが5:95~95:5の質量比で含まれていてもよい。ポリブタジエンとポリスチレンとがこのような質量比で含まれることによって、金属箔との密着性を高め、配線基板の耐熱性をより向上させることができる。

**【0020】**

一方、成分(D)として、ブタジエン-スチレン共重合体を用いる場合、共重合体を構

50

成しているブタジエンとスチレンとの割合は特に限定されない。例えば、ブタジエンとスチレンとを5：95～95：5の質量比で重合させた共重合体であってもよい。ブタジエンとスチレンとをこのような質量比で重合させた共重合体を用いることによって、金属箔との密着性を高め、配線基板の耐熱性をより向上させることができる。さらに、共重合体の重量平均分子量や数平均分子量は特に限定されず、例えば、重合度が比較的低い（分子量が小さい）オリゴマーも共重合体に包含される。1,000～100,000程度の数平均分子量を有する共重合体がいられるもよい。

【0021】

成分(D)を用いる場合、成分(D)は、成分(A)と成分(B)と成分(C)と成分(D)との合計量を100質量%としたときに、0.5～20質量%の割合で含まれていてもよい。これらの混合物または共重合体がこのような割合で含まれることによって、誘電率および誘電正接を低く維持した状態で、密着性をより向上させることが可能となる。これらの混合物または共重合体は、3～15質量%の割合で含まれていてもよい。

10

【0022】

コアシェル構造を有するシリコン系重合体(成分(E))とは、コア部とシェル部とを有するシリコン系重合体を意味する。具体的には、粒子状を有するコア部と、このコア部の外側に形成されるシェル部との少なくとも一方がシリコン系重合体で形成されている重合体を意味する。

【0023】

成分(E)の製造方法は、粒子状を有するコア部の外側に、シェル部を構成する重合体が形成される方法であれば、特に限定されない。例えば、成分(E)は、シリコン系重合体で形成された粒子(コア部)の存在下で、シェル部を形成するモノマー成分を重合させることによって得られる。このモノマー成分は特に限定されず、通常、コア部を形成するシリコン系重合体を構成しているモノマー成分とは異なるモノマー成分が使用される。

20

【0024】

シェル部を形成するモノマー成分としては、例えば、コア部を形成するシリコン系重合体と反応性を有するモノマー成分が挙げられる。このようなモノマー成分を使用することによって、コア部の外側にモノマー成分がグラフト化し、シリコン系重合体で形成されるコア部とコア部の外側にグラフト重合体で形成されるシェル部とで構成されるコアシェルシリコンが得られる。

30

【0025】

成分(E)を用いる場合、0.1～5μmの平均粒子径を有するコアシェルシリコンを用いてもよく、0.5～2.0μmの平均粒子径を有するコアシェルシリコンを用いてもよい。さらに、コアシェルシリコンは市販品を用いてもよく、例えばKMP-600(信越シリコン(株)製)などが市販されている。

【0026】

成分(E)を用いる場合、成分(E)は、成分(A)と成分(B)と成分(C)と成分(E)との合計量を100質量%としたときに、0.1～5質量%の割合で含まれていてもよい。成分(E)がこのような割合で含まれることによって、誘電率および誘電正接を低く維持した状態で、より弾性を付与することが可能となる。成分(E)は、1.0～3.0質量%の割合で含まれていてもよい。

40

【0027】

シリカとしては、例えば、粉碎シリカ、溶融シリカなどが挙げられ、単独または2種以上を混合して用いてもよい。具体的には、メタクリルシラン処理溶融シリカ：SFPE-130MC(電気化学工業(株)製)、FUSELEX E-2、Adma Fine SO-C5、PLV-3(いずれも(株)龍森製)などが挙げられる。シリカとしては、10μm以下の平均粒径を有するシリカ粒子を用いてもよい。このような平均粒径を有するシリカ粒子を用いることによって、樹脂組成物が、例えば金属張積層板などに用いられる場合に、金属箔との密着性をより向上させることができる。シリカは、成分(A)と成分(C)

50

B)と成分(C)との合計量を100質量部としたときに、5~40質量部の割合で含まれていてもよい。シリカがこのような割合で含まれることによって樹脂組成物の熔融流動性がより向上する。さらに、樹脂組成物が、例えば金属張積層板などに用いられる場合に、金属箔との密着性をより向上させることができ、スルーホール接続信頼性もより向上させることができる。

**【0028】**

難燃剤は特に限定されず、例えば、リン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸メレム、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸アンモニウム、赤燐、芳香族リン酸エステル、ホスホン酸エステル、ホスフィン酸エステル、ホスフィンオキサイド、ホスファゼン、メラミンシアノレート、エチレンビスペンタプロモベンゼン、エチレンビステトラプロモフタルイミドなどが挙げられる。これらの難燃剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。誘電特性並びに耐燃性、耐熱性、密着性、耐湿性、耐薬品性、信頼性などの観点から、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラムまたはポリリン酸アンモニウムを用いてもよい。

10

**【0029】**

難燃剤は、成分(A)と成分(B)と成分(C)との合計量を100質量部としたときに、15~45質量部の割合で含まれていてもよい。難燃剤がこのような割合で含まれることによって誘電特性、密着性および耐湿性にほとんど影響を与えることなく、耐燃性や耐熱性をより向上させることができる。

**【0030】**

応力緩和剤は特に限定されず、例えば、上述のコアシェルシリコーン以外のシリコーン樹脂粒子などが挙げられる。シリコーン樹脂粒子としては、例えば、シリコンゴムパウダーとして、KMP-597(信越化学工業(株)製)、X-52-875(信越化学工業(株)製)、シリコンレジンパウダーとして、KMP-590(信越化学工業(株)製)、X-52-1621(信越化学工業(株)製)などが挙げられる。これらの応力緩和剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20

**【0031】**

応力緩和剤としては、10 $\mu$ m以下の平均粒径を有するものを用いてもよい。このような平均粒径を有する応力緩和剤を用いることによって、樹脂組成物が、例えば金属張積層板などに用いられる場合に、金属箔との密着性をより向上させることができる。応力緩和剤は、成分(A)と成分(B)と成分(C)との合計量を100質量部としたときに、1~10質量部の割合で含まれていてもよい。応力緩和剤がこのような割合で含まれることによって、樹脂組成物が、例えば金属張積層板などに用いられる場合に、金属箔との密着性および耐吸湿性をより向上させることができ、スルーホール接続信頼性もより向上させることができる。

30

**【0032】**

本開示の樹脂組成物には、上述の成分以外にも、その用途に応じてシリカ以外の充填剤、添加剤などが適宜添加されていてもよい。シリカ以外の充填剤としては、例えば、カーボンブラック、酸化チタン、チタン酸バリウム、ガラスビーズ、ガラス中空球などが挙げられる。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤などが挙げられる。添加剤の具体的なものは、例えば、R-42(堺化学(株)製)、IRGANOX1010(BASF社製)などが挙げられる。充填剤または添加剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

40

**【0033】**

さらに、本開示の樹脂組成物には、上述のポリブタジエンとポリスチレンとの混合物、ならびにブタジエン-スチレン共重合体以外の熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂の少なくとも1種が添加されていてもよい。熱可塑性樹脂としては、例えば、GPPS(汎用ポリスチレン)、HIPS(耐衝撃性ポリスチレン)などが挙げられる。熱硬化性樹脂としては、例えばエポキシ樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

50

## 【0034】

本開示の樹脂組成物は、例えば、上述の成分(A)～(C)および必要に応じて他の成分を混合して得られるが、混合方法は特に限定されない。混合方法としては、例えば、全成分を溶媒中に均一に溶解または分散させる溶液混合法、押出機などにより加熱して行う溶融ブレンド法などが挙げられる。

## 【0035】

溶液混合法で用いられる溶剤としては、例えばトルエンが挙げられる。固形分(樹脂)と溶剤との質量比は特に限定されず、60:40～40:60であってもよい。なお、トルエン以外に、ベンゼン、キシレンなどの芳香族系溶剤、アセトンなどのケトン系溶剤、テトラヒドロフラン、クロロホルムなどの他の溶剤を用いてもよく、トルエンと他の溶剤とを併用してもよい。後述の本開示のプリプレグ中には、通常、トルエン以外の溶剤は残存していない。したがって、他の溶剤を併用する場合、トルエン以外の溶剤は、例えばトルエンよりも低い沸点を有する溶剤が用いられる。

10

## 【0036】

次に、本開示のプリプレグについて説明する。本開示のプリプレグは、本開示の樹脂組成物(樹脂)と、この樹脂組成物を含有させるための基材とを含む。例えば、本開示の樹脂組成物を常法に従って基材に塗布または含浸後、乾燥して得られる。基材としては、例えば、ガラス、ポリイミドなど繊維の織布および不織布、紙などが挙げられる。ガラスの材質は、通常のEガラスの他、Dガラス、Sガラス、クォーツガラスなどが挙げられる。

## 【0037】

プリプレグの中で基材の占める割合は、プリプレグ全体の20～80質量%程度であってもよい。基材がこのような割合であれば、プリプレグの硬化後の寸法安定性および強度がより発揮されやすい。さらに、より優れた誘電特性も得られる。本開示のプリプレグには、必要に応じてシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤などのカップリング剤を使用することができる。

20

## 【0038】

プリプレグ中の樹脂が、本開示の樹脂組成物であるか否かは、赤外分光法(IR)およびガスクロマトグラフィー(GC)で分析することで成分を確認でき、さらに核磁気共鳴分光法(MNR)および質量分析ガスクロマトグラフィー(GC-MS)で分析することで、組成を確認できる。プリプレグ中の樹脂は未硬化または半硬化状態である。

30

## 【0039】

本開示のプリプレグを製造する方法は特に限定されず、例えば、本開示の樹脂組成物を、必要に応じてトルエンや他の溶剤に均一に溶解または分散させて、基材に塗布または含浸後、乾燥する方法が挙げられる。また、樹脂組成物を溶融して、基材中に含浸させてもよい。塗布方法および含浸方法は特に限定されず、例えば、樹脂組成物の溶解液または分散液をスプレー、刷毛、パーコーターなどを用いて塗布する方法、樹脂組成物の溶解液または分散液に基材を浸漬する方法(ディッピング)などが挙げられる。塗布または含浸は、必要に応じて複数回繰り返すことも可能である。あるいは、樹脂濃度の異なる複数の溶解液または分散液を用いて、塗布または含浸を繰り返すことも可能である。

## 【0040】

本開示のプリプレグにおいて、溶剤としてトルエンを用いた場合、トルエンの残存量は0.5質量%以下とするのがよく、0.3質量%以下としてもよい。トルエンの残存量は、例えばガスクロマトグラフを用いて測定されるが、この測定方法に限定されない。トルエンのプリプレグ中における含有量は、下記の方法で求められる。例えば、プリプレグ中の樹脂をエチルベンゼンに溶かし、この溶液をガスクロマトグラフに導入する。その溶液中のトルエン量を測定し、プリプレグ全体中のトルエンの質量を算出することで得られる。

40

## 【0041】

本開示のプリプレグは、例えば加熱成形に供されて積層板に加工される。積層板は、例えば、所望の厚さに応じてプリプレグを複数枚重ね合わせ、金属箔などのシートを積層し

50

、加熱（硬化）加圧成形し、金属箔などのシートを除去することによって得られる。さらに、得られた積層板と別のプリプレグとを組み合わせて、より厚い積層板を得ることもできる。積層成形および硬化は、通常熱プレス機を用いて同時に行われるが、両者を分けて行ってもよい。すなわち、最初に積層成形して半硬化の積層板を得、次に熱処理機で処理して完全に硬化させてもよい。加熱加圧成形は、 $80 \sim 300$ 、 $0.1 \sim 50$  MPaの加圧下、1分～10時間程度行われ、 $150 \sim 250$ 、 $0.5 \sim 10$  MPaの加圧下、10分～5時間程度行われてもよい。

#### 【0042】

次に、本開示の金属張積層板について説明する。本開示の金属張積層板は、本開示のプリプレグの表面に金属箔を備えている。例えば、本開示の金属張積層板は、本開示のプリプレグと金属箔とを重ね合わせ加熱（硬化）加圧成形して得られる。金属箔としては特に限定されず、例えば、電解銅箔、圧延銅箔などの銅箔、アルミニウム箔、これらの金属箔を重ね合わせた複合箔などが挙げられる。これらの金属箔の中でも、例えば銅箔が用いられる。金属箔の厚みは特に限定されず、例えば $5 \sim 105$   $\mu\text{m}$ 程度である。本開示の金属張積層板は、本開示のプリプレグと金属箔とをそれぞれ所望の枚数重ね合わせ、加熱加圧成形しても得られる。本開示の金属張積層板は、例えばプリント基板などに用いられる。

10

#### 【0043】

次に、本開示の配線基板について説明する。本開示の配線基板は、複数の絶縁層と該絶縁層間に配置された導体層とを具備しており、絶縁層が本開示の樹脂組成物と基材とで形成されている。本開示の配線基板は、例えば、本開示の金属張積層板に回路およびスルーホールが形成された内層板とプリプレグとを重ね合わせ、プリプレグの表面に金属箔を積層させた後、加熱（硬化）加圧成形して得られる。さらに、表面の金属箔に回路およびスルーホールを形成して、多層プリント配線基板としてもよい。

20

#### 【0044】

以上のように、本開示のプリプレグおよび金属張積層板は、本開示の樹脂組成物を用いることによって、誘電率および誘電正接を低くすることができる。さらに、本開示の配線基板は、本開示の樹脂組成物を用いることによって、優れた高周波特性を有する。

#### 【実施例】

#### 【0045】

以下、実施例を挙げて本開示の実施形態を具体的に説明するが、本開示の実施形態はこれらの実施例に限定されるものではない。

30

#### 【0046】

実施例および比較例で使用した成分は、下記のとおりである。

SA9000：メタクリル変性ポリフェニレンエーテル（サビックス社製、数平均分子量Mn： $2,000 \sim 3,000$ ）

SA6000：メタクリル変性ポリフェニレンエーテル（サビックス社製、数平均分子量Mn： $3,000 \sim 5,000$ ）

SA90：ポリフェニレンエーテル（サビックス社製、数平均分子量Mn： $2,000 \sim 3,000$ ）

T A I C：トリアリルイソシアヌレート（日本化成（株）製）

40

T A C：トリアリルシアヌレート（日本化成（株）製）

パーブチルD：ジ-t-ブチルパーオキシド（日油（株）製）

パーヘキシン25B：2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシド)ヘキシン-3（日油（株）製）

パーヘキサ25B：2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシド)ヘキサン（日油（株）製）

パーブチルC：t-ブチルクミルパーオキシド（日油（株）製）

パーブチルP： , ' -ジ-(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン（日油（株）製）

パーブチルZ：t-ブチルパーオキシベンゾエート（日油（株）製）

50

ポリブタジエン：B - 1 0 0 0 (日本曹達 (株) 製)  
ポリスチレン：P S 6 8 5 (ジャパン P S (株) 製)  
ブタジエン - スチレン共重合体：R I C O N 1 8 4 (C R A Y V A L L E Y社製)  
コアシェルシリコン：K M P - 6 0 0 (信越シリコン (株) 製)  
シリカ粒子：S F P - 1 3 0 M C (電気化学工業 (株) 製)

**【 0 0 4 7 】**

(実施例 1 ~ 8 および比較例 1 ~ 6 )

表 1 に示す成分を表 1 に示す割合で混合し、さらに難燃剤として「S A Y I T E X 8 0 1 0」(アルベマール浅野 (株) 製)を、成分 ( A ) と成分 ( B ) と成分 ( C ) との合計量 1 0 0 質量部に対して 3 0 質量部添加し、室温 ( 2 5 ) で攪拌して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の硬化物のガラス転移点 ( T g ) を表 1 に示す。得られた樹脂組成物をトルエンに溶解させて樹脂ワニスを得た。樹脂組成物とトルエンとの質量比は 5 0 : 5 0 である。

10

**【 0 0 4 8 】**

得られた樹脂ワニスに 1 0 0 μ m の厚みを有するガラス織布を浸漬して、樹脂ワニスをガラス織布に含浸させた。その後、ガラス織布を 1 3 0 で 7 分間乾燥させ、1 0 0 μ m の厚みを有するプリプレグ (樹脂含有量 : 5 0 質量%) を得た。

**【 0 0 4 9 】**

次に、得られたプリプレグを 8 枚重ね合わせて積層し、その両面に 1 8 μ m の厚みを有する銅箔を積層した。4 M P a の加圧下で 9 0 分間加熱し ( 1 9 5 )、0 . 8 m m の厚みを有する銅張積層板を得た。

20

**【 0 0 5 0 】**

得られた銅張積層板の銅箔を剥離して、1 0 G H z における誘電率および誘電正接を空洞共振器法にて測定した。結果を表 1 に示す。さらに耐熱性を、銅張積層板をハンダ中 ( 2 8 8 ) に 5 分間浸漬した後に、銅張積層板の銅箔に膨れが発生するか否かで判断した。3 枚の銅張積層板について評価し、3 枚とも膨れが発生しなかった場合を「 」とし、1 枚でも膨れが生じた場合には「 x 」とした。結果を表 1 に示す。

**【 0 0 5 1 】**

【表 1】

	成分(A) (質量%)	成分(B) (質量%)	成分(C)		シリカ粒子		比誘電率 (10GHz)	誘電正接 (10GHz)	Tg (°C)	耐熱性
			質量%	ベンゼン 環の有無	質量部	平均粒径				
実 施 例	1 SA9000 (60)	TAIC (35)	パーブチルD (5)	無	30	0.5 μm	3.55	0.0025	220	○
	2 SA9000 (60)	TAIC (35)	パーヘキシン25B (5)	無	30	0.5 μm	3.52	0.0035	275	○
	3 SA9000 (60)	TAIC (35)	パーヘキサ25B (5)	無	30	0.5 μm	3.56	0.0038	255	○
	4 SA6000 (60)	TAIC (35)	パーブチルD (5)	無	30	0.5 μm	3.52	0.0023	210	○
	5 SA9000 (60)	TAC (35)	パーヘキシン25B (5)	無	30	0.5 μm	3.58	0.0032	235	○
	6 SA9000 (67.1)	TAIC (29.6)	パーブチルD (3.3)	無	30	0.5 μm	3.60	0.0030	215	○
	7 SA9000 (68.2)	TAIC (30.1)	パーブチルD (1.7)	無	30	0.5 μm	3.60	0.0028	205	○
	8 SA9000 (62)	TAIC (37.5)	パーブチルD (0.5)	無	30	0.5 μm	3.55	0.0025	190	○
比 較 例	1 SA9000 (60)	TAIC (35)	パーブチルP (5)	有	30	0.5 μm	3.63	0.0050	210	○
	2 SA9000 (60)	TAIC (35)	パーブチルZ (5)	有	30	0.5 μm	3.75	0.0085	130	×
	3 SA9000 (65)	TAIC (35)	—	—	30	0.5 μm	3.53	0.0023	150	×
	4 SA90 (60)	TAIC (35)	パーブチルD (5)	無	30	0.5 μm	3.80	0.0090	180	○
	5 SA90 (60)	TAIC (35)	パーヘキシン25B (5)	無	30	0.5 μm	3.78	0.0095	235	○
	6 SA9000 (58)	TAIC (32)	パーブチルD (10)	無	30	0.5 μm	3.52	0.0025	225	×

シリカ粒子の「質量部」は、成分(A)と成分(B)と成分(C)との合計量100質量部に対する含有量である。

## 【0052】

表1に示すように、ベンゼン環を含まない有機過酸化物を0.1~7質量%の範囲で含む実施例1~8に示す樹脂組成物は誘電正接が低く、耐熱性に優れていることがわかる。

## 【0053】

(実施例9~18)

表 2 に示す成分を表 2 に示す割合で混合し、さらに上記の難燃剤 ( S A Y T E X 8 0 1 0 ) を、成分 ( A ) と成分 ( B ) と成分 ( C ) との合計量 1 0 0 質量部に対して 3 0 質量部添加し、室温 ( 2 5 ) で攪拌して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の硬化物のガラス転移点 ( T g ) を表 2 に示す。得られた樹脂組成物をトルエンに溶解させて樹脂ワニスを得た。樹脂組成物とトルエンとの質量比は 5 0 : 5 0 である。

【 0 0 5 4 】

得られた樹脂ワニスに 1 0 0 μ m の厚みを有するガラス織布を浸漬して、樹脂ワニスをガラス織布に含浸させた。その後、ガラス織布を 1 3 0 で 7 分間乾燥させ、 1 3 0 μ m の厚みを有するプリプレグ ( 樹脂含有量 : 5 0 質量 % ) を得た。

【 0 0 5 5 】

次に、得られたプリプレグを 8 枚重ね合わせ積層し、その両面に 1 8 μ m の厚みを有する銅箔を積層した。 4 M P a の加圧下で 9 0 分間加熱し ( 1 9 5 ) 、プリプレグ中の樹脂を硬化させて、 0 . 8 m m の厚みを有する銅張積層板を得た。

【 0 0 5 6 】

得られた銅張積層板の銅箔を剥離して、 1 0 G H z における誘電率および誘電正接を空洞共振器法にて測定した。結果を表 2 に示す。さらに耐熱性を、銅張積層板をハンダ中 ( 2 8 8 および 3 0 0 ) にそれぞれ 5 分間浸漬した後に、銅張積層板の銅箔に膨れが発生するか否かで判断した。3 枚の銅張積層板について評価し、 2 8 8 および 3 0 0 で 3 枚とも膨れが発生しなかった場合を「 」とした。また銅ピールについては、 9 0 度剥離試験を行うことにより測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 7 】

10

20

【表 2】

実施例	配 合										特 性				
	成分(A) (質量%)		成分(B) (質量%)		成分(D) (質量%)				成分(C)	シリカ粒子	誘電率 10GHz	誘電正接 10GHz	T <sub>g</sub> (°C)	銅ピール (KN/m)	耐熱性
	SA 9000	SA 6000	TAIC	TAC	ブタジエン-スチレン 共重合体	ポリブタ ジエン	ポリスチ レン	パーブチルD (質量%)	0.5 μm (質量部)						
			20/80	50/50	80/20										
9	59	—	35	—	1	—	—	—	5	30	3.55	0.0024	220	0.75	○
10	55	—	35	—	5	—	—	—	5	30	3.54	0.0023	210	0.75	○
11	50	—	35	—	10	—	—	—	5	30	3.53	0.0022	205	0.77	○
12	45	—	35	—	15	—	—	—	5	30	3.52	0.0021	200	0.78	○
13	40	—	35	—	20	—	—	—	5	30	3.50	0.0019	195	0.81	○
14	50	—	35	—	—	—	2	8	5	30	3.58	0.0032	235	0.73	○
15	—	50	35	—	10	—	—	—	5	30	3.56	0.0024	200	0.79	○
16	50	—	—	35	10	—	—	—	5	30	3.55	0.0023	190	0.80	○
17	50	—	35	—	—	10	—	—	5	30	3.55	0.0025	200	0.73	○
18	50	—	35	—	—	—	10	—	5	30	3.56	0.0029	190	0.70	○

ブタジエン-スチレン共重合体の「20/80」、「50/50」および「80/20」は、原料であるブタジエンとスチレンとの質量比を示す。  
シリカ粒子は、成分(A)と成分(B)と成分(C)との合計量を100質量部とした場合の含有量(質量部)を示す。

【0058】

表2に示すように、ポリブタジエンとポリスチレンとの混合物またはブタジエン-スチレン共重合体(成分(D))を0.5~20質量%の割合で含む実施例9~18に示す樹脂組成物を用いて得られる銅張積層板は誘電正接が低く、耐熱性および密着性に優れていることがわかる。

【0059】

(実施例19~24)

表3に示す成分を表3に示す割合で混合し、さらに上記の難燃剤(SAYTEX8010)を、成分(A)と成分(B)と成分(C)との合計量100質量部に対して30質量

10

20

30

40

50

部添加し、室温（25℃）で攪拌して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の硬化物のガラス転移点（T<sub>g</sub>）を表3に示す。得られた樹脂組成物をトルエンに溶解させて樹脂ワニスを得た。樹脂組成物とトルエンとの質量比は50：50である。

【0060】

得られた樹脂ワニスに100μmの厚みを有するガラス織布を浸漬して、樹脂ワニスをガラス織布に含浸させた。その後、ガラス織布を130℃で7分間乾燥させ、130μmの厚みを有するプリプレグ（樹脂含有量：50質量%）を得た。

【0061】

次に、得られたプリプレグを8枚重ね合わせ積層し、その両面に18μmの厚みを有する銅箔を積層した。4MPaの加圧下で90分間加熱し（195℃）、プリプレグ中の樹脂を硬化させて、0.8mmの厚みを有する銅張積層板を得た。

10

【0062】

得られた銅張積層板の銅箔を剥離して、10GHzにおける誘電率および誘電正接を空洞共振器法にて測定した。結果を表3に示す。さらに耐熱性を、銅張積層板をハンダ中（288℃および300℃）にそれぞれ5分間浸漬した後に、銅張積層板の銅箔に膨れが発生するか否かで判断した。3枚の銅張積層板について評価し、288℃および300℃で3枚とも膨れが発生しなかった場合を「○」とした。結果を表3に示す。

【0063】

次に、得られた銅張積層板にスルーホールを形成した後、回路（配線層）およびスルーホール導体を形成して内層板を得た。この内層板とプリプレグとを重ね合わせて、4MPaの加圧下で90分間加熱し（195℃）、配線基板を得た。スルーホール導体と配線層との接続性を、配線基板の断面を走査型電子顕微鏡で確認した。スルーホール導体と配線層とが問題なく接続されている場合に接続性を「○」とした。結果を表3に示す。

20

【0064】

【表 3】

	成分(A) (質量%)	成分(B) (質量%)	成分(E) (質量%)	成分(C) (質量%) (ベンゼン環の有無)	シリカ粒子 (質量部)	比誘電率 (10GHz)	誘電正接 (10GHz)	Tg (°C)	耐熱性	接続性
19	SA9000 (59.9)	TAIC (35)	KMP-600 (0.1)	パーブチルD (5) (ベンゼン環無し)	30	3.55	0.0025	220	○	○
20	SA9000 (59)	TAIC (35)	KMP-600 (1)	パーヘキシン25B (5) (ベンゼン環無し)	30	3.55	0.0025	220	○	○
21	SA9000 (57)	TAIC (35)	KMP-600 (3)	パーヘキサ25B (5) (ベンゼン環無し)	30	3.56	0.0038	245	○	○
22	SA6000 (55)	TAIC (35)	KMP-600 (5)	パーブチルD (5) (ベンゼン環無し)	30	3.52	0.0023	210	○	○
23	SA9000 (62.4)	TAIC (29.6)	KMP-600 (3)	パーブチルD (5) (ベンゼン環無し)	30	3.60	0.0028	230	○	○
24	SA9000 (66.6)	TAIC (25.4)	KMP-600 (3)	パーブチルD (5) (ベンゼン環無し)	30	3.60	0.0029	235	○	○

シリカ粒子の「質量部」は、成分(A)と成分(B)と成分(C)との合計量100質量部に対する含有量である。

シリカ粒子の平均粒径は、0.5μmである。

接続性は、スルーホール導体と配線層との接続性である。

実施例

10

20

30

40

【0065】

表3に示すように、コアシェル構造を有するシリコン系重合体(成分(E))を0.1~5質量%の割合で含む実施例19~24に示す樹脂組成物は誘電正接が低く、耐熱性に優れていることがわかる。さらに、このような樹脂組成物を用いて配線基板を製造した場合、スルーホール導体と配線層との接続信頼性が高い配線基板が得られることがわかる。

【0066】

(実施例25~30)

表4に示す成分を表4に示す割合で混合し、さらに上記の難燃剤(SAYTEX801

50

0)を、を、成分(A)と成分(B)と成分(C)との合計量100質量部に対して30質量部添加した。次いで、樹脂組成物：トルエンの質量比が表4に示す比率となるようにトルエンを添加し、室温(25)で攪拌して樹脂組成物(樹脂ワニス)を得た。

【0067】

得られた樹脂ワニスに100 $\mu$ mの厚みを有するガラス織布を浸漬して、樹脂ワニスをガラス織布に含浸させた。その後、表4に示す風量で、ガラス織布を130で7分間乾燥させ、100 $\mu$ mの厚みを有するプリプレグ(樹脂含有量：50質量%、ガラス織布：50質量%)を得た。さらに、プリプレグ中のトルエンの含有量(残存量)を、ガスクロマトグラフを用いて測定した。結果を表4に示す。

【0068】

次に、得られたプリプレグを8枚重ね合わせ積層体を調製した。得られた積層体の両面に18 $\mu$ mの厚みを有する銅箔を積層した。4MPaの加圧下で90分間加熱し(195)、プリプレグ中の樹脂を硬化させて、0.8mmの厚みを有する銅張積層板を得た。硬化後のプリプレグのガラス転移点(Tg)を表4に示す。

【0069】

得られた銅張積層板の銅箔を剥離して、10GHzにおける誘電率および誘電正接を空洞共振器法にて測定した。結果を表4に示す。さらに耐熱性を、銅張積層板をハンダ中(288)に5分間浸漬した後に、銅張積層板の銅箔に膨れが発生するか否かで判断した。3枚の銅張積層板について評価し、3枚とも膨れが発生しなかった場合は耐熱性を「」とした。また、銅箔ピールについては、90度剥離試験を行うことにより測定した。結果を表4に示す。

【0070】

10

20

【表 4】

実施例	樹脂組成物				シリカ粒子 (質量部)	樹脂:トルエン (質量比)	乾燥 風量 (N/m)	プリプレグ中 のトルエン (質量%)	比誘 電率 (10GHz)	誘電 正接 (10GHz)	T <sub>g</sub> (°C)	耐熱性	銅箔ピール (KN/m)
	成分(A) (質量%)	成分(B) (質量%)	成分(C) (質量%) (ベンゼン環の有無)	シリカ粒子 (質量部)									
	成分(A) (質量%)	成分(B) (質量%)	成分(C) (質量%) (ベンゼン環の有無)	シリカ粒子 (質量部)									
25	SA9000 (60)	TAIC (35)	パーブチルD (5) (ベンゼン環無し)	50:50	30	80	0.1	3.55	0.0025	220	○	0.60	
26	SA9000 (60)	TAIC (35)	パーブチルD (5) (ベンゼン環無し)	50:50	30	70	0.2	3.52	0.0027	215	○	0.63	
27	SA9000 (60)	TAIC (35)	パーブチルD (5) (ベンゼン環無し)	50:50	30	60	0.3	3.56	0.0029	210	○	0.65	
28	SA6000 (60)	TAIC (35)	パーブチルD (5) (ベンゼン環無し)	50:50	30	50	0.5	3.52	0.0031	200	○	0.67	
29	SA9000 (65)	TAIC (30)	パーブチルD (5) (ベンゼン環無し)	50:50	30	60	0.3	3.56	0.0031	230	○	0.63	
30	SA9000 (70)	TAIC (25)	パーブチルD (5) (ベンゼン環無し)	50:50	30	60	0.3	3.60	0.0033	240	○	0.61	

シリカ粒子の「質量部」は、成分(A)と成分(B)と成分(C)との合計量100質量部に対する含有量である。  
 シリカ粒子の平均粒径は、0.5μmである。

【0071】

表 4 に示すように、トルエン含有量が 0.5 質量% 以下である実施例 25 ~ 30 のプリプレグでは、誘電率および誘電正接が低く、かつ高いガラス転移点および耐熱性が得られることがわかる。さらに、90 度剥離試験の結果から、銅箔が剥離しにくいことがわかる。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003 - 119371 (JP, A)  
特開2004 - 231781 (JP, A)  
特開2003 - 012820 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08F 290/06  
B32B 15/08  
C08J 5/24